ÜBER

TOPAZOLITH UND MELANIT.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

KGL. BAYR. LUDWIG-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT ZU MÜNCHEN

VORGELEGT VON

MAX PINERS

AUS RECKLINGHAUSEN IN WESTFALEN.

LEIPZIG

WILHELM ENGELMANN

1894.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546007_0176

ÜBER

TOPAZOLITH UND MELANIT.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

KGL. BAYR. LUDWIG-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT ZU MÜNCHEN

VORGELEGT VON

MAX PINERS

AUS RECKLINGHAUSEN IN WESTFALEN.

LEIPZIG

WILHELM ENGELMANN

1894.

MEINER LIEBEN MUTTER

IN DANKBARKEIT GEWIDMET

VOM

VERFASSER.

Die Unterscheidung der Mineralien der Granatgruppe bietet bekanntlich mancherlei Schwierigkeiten dar. Die mannigfache und doch wieder bei sehr verschiedener chemischer Zusammensetzung recht ähnliche Färbung dieser Mineralien, zusammengenommen mit der grossen Verschiedenheit in der Art des Vorkommens machen eine Unterscheidung der einzelnen Glieder der Reihe nach dem blossen Ansehen zu einer nicht leicht durchzuführenden und unsicheren.

Einzelne Varietäten allerdings lassen sich schon nach ihrem Vorkommen ziemlich sicher bestimmen; so ist z. B., wie allgemein bekannt, der lichtgefärbte Grossular ein sehr charakteristisches Mineral für Contactbildungen; der Pyrop findet sich im Allgemeinen in gerundeten Körnern im Serpentin, während der Almandin einen charakteristischen Gemengtheil gewisser krystallinischer Schiefer bildet.

Nicht so einfach aber liegt die Sache bei denjenigen Mineralien, welche unter den Begriff des Kalkeisengranats fallen. Ueberblickt man die Zusammenstellung der Analysen, welche Hintze in seinem Handbuch der Mineralogie S. 81 giebt, so findet man, dass der chemische Bestand der verschiedenartig gefärbten und in ihrem Aussehen und Vorkommen weit von einander abweichenden Mineralien ein so nahe übereinstimmender ist, dass man unwillkürlich die Frage aufwirft, worin eigentlich der Grund dieser Verschiedenheit zu suchen sei. Unter den Begriff Kalkeisengranat fallen zunächst zwei durchaus verschiedene Glieder der Gruppe, deren eines als Topazolith, das andere als Melanit bezeichnet wird. Unter Topazolith versteht man bekanntlich lichtgefärbte, grünliche bis gelbe Varietäten, welche zumeist zu Krusten zusammengehäuft, seltener in einzelnen Krystallen die Klüfte von Silicatgesteinen auskleiden, und wohl meist secundärer Entstehung sind. Als Melanit bezeichnet man dagegen, wie schon der Name sagt, nur die ganz dunklen, schwarzen, bis höchstens schwärzlich-

braunen Granatvarietäten, welche zum Theil als accessorische Gemengtheile von Eruptivgesteinen, zum Theil auch in anderer Weise auftreten.

Die Zusammenstellung der Analysen der beiden so abweichend ausgebildeten Varietäten, vor Allem alle älteren Analysen, lassen auf den ersten Blick einen Unterschied zwischen Topazolith und Melanit in chemischer Beziehung nicht erkennen, wenn man davon absieht, dass die Analysen der Melanite im Allgemeinen mit der für die Granatgruppe aufgestellten Formel nur sehr wenig übereinstimmen. Vor Allem erscheint das Verhältniss der Kieselsäure zu den Sesquioxyden gestört, eine Erscheinung, welche zuerst Knop auf das Vorhandensein der Titansäure zurückführte, welche, wie Derselbe mehrfach nachwies, sehr häufig in Silicaten übersehen wurde und durch ihr eigenthümliches chemisches Verhalten eben zu solchen Störungen Anlass giebt.

Die chemischen Eigenschaften der Titansäure sind derartig, dass bei dem bekannten Gange der Silicatanalyse beim Eindampfen der in verdünnter Salzsäure gelösten Schmelze ein Theil der Titansäure gleich der Kieselsäure unlöslich wird; zugleich steigen die Verunreinigungen der Kieselsäure durch Eisenoxyd und Thonerde, welche wohl stets in Spuren vorhanden sind, beträchtlich. Die Menge der sich mit der Kieselsäure ausscheidenden Beimengungen ist ganz verschieden und nimmt im Allgemeinen zu, je höher man die zur Trockne verdampfte salzsaure Lösung der Schmelze im Luftbade erhitzt und je häufiger man den Rückstand wieder aufgelöst und eingedampft hat. Aber wenn man auch die Verjagung der Salzsäure nur im Wasserbade vorgenommen hat, so bleibt doch immerhin ein nicht geringer Theil der Titansäure unlöslich bei der Kieselsäure zurück, welcher nicht zu vernachlässigen ist, da er z. B. bei einer der von mir ausgeführten Analysen den SiO_2-Gehalt um 2,8 % erhöht haben würde. Der andere Theil der Titansäure, welcher sich in Lösung befindet, wird durch Ammoniak beim ferneren Gange der Analyse zusammen mit Thonerde und Eisenoxyd ausgeschieden und wird je nach der weiteren Operation entweder mit dem Aluminium oder mit dem Eisen bestimmt. Es sind auf diese Weise die grossen Verschiedenheiten in den Analysen eines und desselben Minerals zu erklären, worin die Titansäure übersehen wurde, wie das von Knop*) ausführlicher kritisirte Beispiel eines Augits von Sasbach beweist.

Man wird daher stets bei Silicatanalysen, welche wenig übereinstimmende Resultate ergeben, auf TiO_2 prüfen müssen, vor Allem, wenn in einer isomorphen Gruppe titansäurereiche Glieder in dem Maasse nachgewiesen sind, wie es hier bei der Granatgruppe der Fall ist.

Es wäre dann in einem eventuellen TiO_2-Gehalte eine Möglichkeit gegeben, die so abweichende Färbung von Topazolith und Melanit vom

*) Zeitschr. f. Kryst. **10**, 61.

chemischen Standpunkte aus wenigstens einigermassen zu erklären. Da nun die Mehrzahl neuerer Melanitanalysen TiO_2 in grösserem oder geringerem Maasse angiebt, während nirgends im Topazolith dieselbe nachgewiesen wurde, führte ich auf Anregung des Herrn Professor Groth eine Anzahl Analysen beider Varietäten aus, wozu zum Theil Vorkommnisse gewählt wurden, welche neu, resp. noch nicht chemisch untersucht waren, zum Theil solche, deren Analysen recht schlechte Uebereinstimmung mit der Formel aufweisen und von welchen genügend reines Material zu beschaffen war

Bei Analysen TiO_2-haltiger Silicate besteht die Hauptschwierigkeit in der richtigen Bestimmung der TiO_2, für welche bis jetzt in der analytischen Chemie eine durchaus befriedigende Methode nicht ausgeführt wurde. Knop benutzt bekanntlich *) zur Trennung das Verhalten der TiO_2 in weinsaurer Lösung. Indess ergeben sich dabei verschiedene Missstände, sogar an sich ist die Bestimmung des Eisens mit Schwefelammonium nur mit äusserster Vorsicht quantitativ auszuführen, sicher aber treten beim Entfernen der Ammoniumsalze und der Weinsäure durch Erhitzen Verluste der leicht beweglichen, flaumigen Masse ein, welche das Gemenge von Thonerde und Titansäure bildet. Auf diese Schwierigkeiten sind wohl die erheblichen Differenzen zurückzuführen zwischen den Analysen IIa und b, eines Melanit vom Kaiserstuhl, welche ich zur Probe ausführte, und der früheren Analyse I. desselben Vorkommens, die Herr Soltmann **) unter der Leitung Herrn Knop's vornahm.

	I.			II.					
		Molekularquotienten:		a.	b.		Mittel:	Molekularquotienten:	
SiO_2	30,48	508		28,61	28,37		28,49	474	668
TiO_2	11,01	138	656	15,17	15,92		15,55	194	
ZrO_2	1,28	10***)		—	—		—		
Fe_2O_3	15,21	95		18,22	18,57		18,40	115	
Al_2O_3	3,13	30***)	127	2,53	2,42		2,48	24	141
Mn_2O_3	0,28	2		0,32	0,22		0,27	2	
CaO	30,19	539		30,76	31,12		30,94	552	
FeO	3,84	53	649	3,12	3,67	3,16	3,32	46	624
MgO	2,28	57		1,04	—		1,04	26	
Na_2O+K_2O	1,65								
Glühverlust	0,19								
	99,54						100,49		

Die Verschiedenheit dieser Zahlen möchte ich auf die Methode zurück-

*) Zeitschr. f. Kryst. **10**, 58.

) Zeitschr. f. Kryst. **18, 628.

***) Im Original steht wohl in Folge eines Rechenfehlers 15 resp. 28.

führen, da gerade die Bestimmungen, die in Folge derselben ungenau werden könnten (Fe_2O_3, Al_2O_3, TiO_2, SiO_2), am meisten von einander differiren, wogegen CaO und FeO besser stimmen. Weder die eine, noch die andere Analyse führt auf die chemische Formel der Granatgruppe. Wie man ja leicht aus den Verhältnisszahlen sieht, ist die Summe der Sesquioxyde bedeutend zu niedrig, obschon ihnen vielleicht fälschlicher Weise das Mangan zugezählt ist.

Wegen dieser Verschiedenheit der Ergebnisse, wie sie sich auch bei anderen wiederholt ausgeführten Untersuchungen ergab, wurde zur Bestimmung der Titansäure eine andere Methode eingeschlagen, welche principiell nichts Neues bietet, aber den Vortheil hat, wie eine Anzahl Controlversuche beweisen, recht gute Resultate zu liefern.

Das Mineral wurde auf die gewöhnliche Weise aufgeschlossen, die Kieselsäure abgeschieden und nach dem Glühen fluorirt. Der zurückbleibende Theil TiO_2, Fe_2O_3 und Al_2O_3 wurde mit $KHSO_4$ aufgeschlossen, die Lösung der Schmelze mit dem Filtrat von der Kieselsäure vereinigt und mit Ammoniak Titansäure, Thonerde und Eisenoxydhydrat ausgeschieden. Der Niederschlag wurde dann in wenig verdünnter Schwefelsäure gelöst und gekocht, wodurch die gesammte Titansäure mit etwas Eisen ausfällt.

Durch einige Tropfen Wasserstoffsuperoxyd, die man zu der über dem Niederschlag stehenden klaren Flüssigkeit zugesetzt hat, kann man sich leicht überzeugen, ob die Titansäure völlig ausgefällt ist. Im Filtrat wurde dann noch der Rest des Eisens auf die gewöhnliche Weise vom Aluminium getrennt und mit der Titansäure zusammen geglüht.

Man hat dann das Gewicht des gesammten Eisenoxyds nebst dem der gesammten Titansäure und kann somit leicht durch Titriren den Gehalt an Eisenoxyd bestimmen, woraus sich dann der an Titansäure aus der Differenz ergiebt.

Diese Bestimmung führt man am besten in der Weise aus, dass man das Gemisch, bestehend aus Fe_2O_3 und TiO_2, mit saurem schwefelsaurem Kali überschichtet und über einer kleinen Flamme eines Bunsen'schen Brenners so erhitzt, dass das saure schwefelsaure Kali eben geschmolzen ist. Nach mehrstündigem Einwirken wird die Flamme allmählich höher geschraubt, aber mit der Vorsicht, dass sich keine Blasen aus der Schmelzmasse entwickeln, wodurch Theilchen des Glühproductes an die oberhalb des Schmelzflusses befindliche Wandung des Tiegels getrieben und der Einwirkung der Schmelze entzogen werden. Es gelingt auf diese Weise bei einiger Vorsicht durch einmaliges Schmelzen das gesammte Glühproduct in lösliche Form überzuführen. Sollte dieses jedoch nicht gelungen sein, so filtrirt man die ungelösten Theile ab und wiederholt den Process.

In der Lösung der Schmelze befindet sich das Eisen nun allerdings nicht mehr allein in der dreiwerthigen Form, da eine theilweise Reduction

wahrscheinlich in Folge des langen Schmelzens durch die Einwirkung der Flammengase eingetreten ist. Man fügt deshalb einige Tropfen Permanganat zur Lösung bis zur eben bleibenden Röthung und zerstört eventuell zu viel zugesetztes Permanganat durch einige Tropfen Alkohol. Dann giebt man zur sauren Lösung Jodkalium und stellt etwa eine halbe Stunde in ein Wasserbad von 40°. Das ausgeschiedene Jod titrirt man nach dem Erkalten mit Thiosulfat. Bevor ich jedoch diese Methode praktisch anwandte, bedurfte es noch eingehender Versuche, um mich zu überzeugen, ob bei dem bekannten merkwürdigen und theilweise unerklärlichen Verhalten der Titansäure nicht Erscheinungen auftreten würden, die obige Bestimmung unmöglich machen. Zunächst war die Frage offen, ob sich nicht in dem Gemenge von TiO_2 und Fe_2O_3 beim Glühen Verbindungen bilden, etwa analog dem natürlichen Titaneisen oder ob wirklich beide als Fe_2O_3 resp. TiO_2 vorhanden sind. Es musste also, kurz gesagt, festgestellt werden, ob das Glühproduct nicht an Sauerstoff resp. an Gewicht verloren hatte.

Ich stellte mir zu diesem Zwecke aus Titanchlorid und Ammoniak reine Titansäure dar, und andererseits auch reines Eisenoxyd.

Zum ersten Versuche wurden der Formel:

$$\underset{160}{Fe_2O_3} + \underset{160}{2TiO_2} = \underset{304}{2FeTiO_3} + \underset{16}{O}$$

entsprechende äquimolekulare Mengen Titansäure und Eisenoxyd abgewogen. Annähernd 0,4 g; von jedem genau 0,4013 g Fe_2O_3 und 0,4008 g TiO_2.

Um ein inniges Gemenge zu erhalten, wodurch eine chemische Action nur stattfinden kann, wurde die Substanz in einem Platintiegel mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen und aus der Lösung mit Ammoniak ausgefällt. Der gut ausgewaschene Niederschlag hatte nach etwa halbstündigem Glühen über der Bunsen'schen Flamme ein Gewicht von 0,8024 g, welches auch nach mehrstündigem Glühen ein fast constantes blieb. Eine Gewichtszunahme von 0,0003 entspricht aber einer Zunahme von 0,037 % der angewandten Substanz, welche vernachlässigt werden kann. Bei einem anderen Versuche, der mit weniger Titansäure und mehr Eisenoxyd vorgenommen wurde, entstand ein Verlust von 0,016 % und bei einem dritten Versuche eine Zunahme von 0,022 % der angewendeten Substanz. Hierdurch ist der Nachweis erbracht, dass in dem Glühproducte des gefällten Titansäurehydrats und des Eisenoxyhydrats keine weitere chemische Veränderung als ein Wasserverlust eintritt. Es fragte sich nun noch, ob Titansäure nicht auf saure Jodkaliumlösung einwirkt. Ein Controlversuch ergab, dass mit $KHSO_4$ aufgeschlossene TiO_2 auch bei höherer Temperatur (50°) keine Abscheidung von Jod hervorbringt. Um analog noch zu entscheiden, ob die Einwirkung von Eisenoxydsalzen auf saure Jodkaliumlösung durch

Gegenwart von Titansäure nicht gestört werde, wurden mehrere Analysen ausgeführt; theils von einem Gemische, bestehend aus äquimolekularen Gemengen Eisenoxyd und Titansäure, theils von Mischungen, die eines von beiden in grösserer oder geringerer Menge enthielten.

Nachstehend die Resultate von vier Analysen, bei denen theilweise das bei drei obigen Versuchen erhaltene Glühproduct benutzt wurde.

		Angewandte Menge:	Gefundene Menge:
I.	Fe_2O_3	50,03	49,92
	TiO_2	49,97	50,08
		100,00	100,00
II.	Fe_2O_3	89,24	89,08
	TiO_2	10,76	10,92
		100,00	100,00
III.	Fe_2O_3	36,28	36,19
	TiO_2	63,72	63,81
		100,00	100,00
IV.	Fe_2O_3	8,13	8,09
	TiO_2	91,87	91,91
		100,00	100,00

Nach diesen Versuchen glaubte ich wohl berechtigt zu sein, die Titansäure auf die angegebene Weise zu bestimmen. Der fernere Gang der Analyse war der gewöhnliche. Den Gehalt an Eisenoxydul bestimmte ich durch Aufschliessen des Silicates in einer Röhre von schwer schmelzbarem Glas in einer Kohlensäure-Atmosphäre und Titrirung. Damit beim Zuschmelzen die Kohlensäure nicht entweichen könne, wurde zunächst das Glasrohr an einer Stelle so weit ausgezogen, dass nur noch eine kleine Oeffnung zum Zuleiten der Kohlensäure übrig blieb. Diese schon sehr verengte Stelle konnte dann leicht zugeschmolzen werden, ohne dass man befürchten musste, dass Luft hinzutrat. Da kleine Verstösse bei dieser Methode leicht zu grossen Abweichungen führen können, so wurde die Bestimmung des Eisenoxyduls bei jeder Analyse wenigstens noch zweimal wiederholt und aus diesen drei Versuchen das Mittel als Resultat angegeben.

Zur Untersuchung kamen drei Vorkommnisse von Topazolith, sowie drei solche von Melanit, von welchen bis jetzt nur eines, der Topazolith von der Mussa-Alpe, einer Analyse unterzogen worden war, welche aber recht wenig zuverlässig erscheint.

I. Topazolith.

1) Zunächst gelangte der Topazolith der Mussa-Alpe in Piemont zur Untersuchung. Die bekannten gelben Krystalle dieses, des eigentlichen

typischen Topazoliths, finden sich nach Strüver im Alathal oberhalb der Mussa-Alpe gegenüber der als Hessonit-Fundort bekannten Testa-Ciarva. Am rechten Ufer der Stura bildet in dem Rocca-nera benannten Serpentinfels ein lichtgraugrüner derber Pyroxen, der sogenannte Mussit, eine mächtige Bank, welche Magnetit und Nester und Adern von Chlorit enthält. Auf Drusen und Klüften finden sich die zusammengehäuften Krusten des Topazolithes, welcher meist nur in kleinen Krystallen, einfachen Dodekaëdern (oder diesen vicinalen Hexakisoktaëdern) vorkommt; selten erreichen einzelne Dodekaëder einen Durchmesser von mehr als 1 mm.

Das Mineral wurde 1806 von Bonvoisin*) analysirt, welcher folgende Zahlen fand:

SiO_2	37
Al_2O_3	2
FeO	25
CaO	29
MnO	2
BeO	4
	99

Abgesehen von der geringen Uebereinstimmung mit der Granatformel ist die Berechnung auf ganze Zahlen, sowie der Gehalt an BeO nicht dazu angethan, besonderes Vertrauen zu erwecken. Dieses aber wird vollständig zerstört, wenn man den Analysengang Bonvoisin's betrachtet, wie er selbst denselben l. c. angiebt. Die Ausführung der Analyse lässt sie nach dem heutigen Standpunkte der Wissenschaft als ganz werthlos erscheinen. Es handelte sich also darum, die Analyse zu wiederholen und es konnte auch Material in genügender Menge durch einfaches Absprengen von Krystallen gewonnen werden, welches unter dem Mikroskope untersucht sich als vollständig brauchbar erwies.

Die qualitative Analyse war zunächst auf den Nachweis von Beryllium gerichtet, welches aber ebenso wenig wie Titan nachgewiesen werden konnte.

Auch wurde durch Titriren mit Chamäleon Eisenoxydul nicht gefunden.

Das Resultat der Analysen ist folgendes:

	a.	b.	Mittel:	Molekular-quotienten:		Berechnet:
SiO_2	35,21	35,37	35,29	5882		35,54
Fe_2O_3	31,53	31,32	31,42	1963		31,60
CaO	32,36	32,62	32,49	5802	6002	32,07
MgO	0,78	0,82	0,80	200		0,79
MnO	Spur	—	Spur			
Glühverl.	0,21	—	0,21			
			100,21			

*) Journ. d. Phys. 1806, 62.

Die Molekularquotienten entsprechen dem Verhältnisse 2,996 : 1 : 3,057.

Um die Grösse der Analysenfehler, welche durch die Abweichung von dem wahren Verhältnisse 3 : 1 : 3 documentirt wird, zu erkennen, wurden die dem letzteren Verhältnisse entsprechenden procentischen Zahlen berechnet und dabei die gefundene relative Menge von Magnesium als isomorpher Vertreter von Calcium zu Grunde gelegt. Diese Zahlen sind in der letzten Columne aufgeführt.

Demnach stimmt das Resultat hinreichend mit der Granatformel und ist der Topazolith von der Mussa-Alpe der Typus eines reinen Kalkeisengranats.

2) Ein zweites Topazolithvorkommen, welches untersucht wurde, ist das von Wurlitz bei Hof im Fichtelgebirge. Das Mineral findet sich hier in kleinen krustenförmig zusammengehäuften Dodekaëdern von weingelber Farbe auf Klüften des Serpentins, welcher durch die Eisenbahn Hof-Eger zwischen Wurlitz und Rehau aufgeschlossen ist. Die Krystalle sind meistens sehr klein, und gestatten daher nicht durch einfaches Absprengen genügend reines Material zu einer Analyse zu gewinnen, zumal sie gar nicht selten von einer weisslichen amorphen Masse überzogen sind. Man muss deshalb verhältnissmässig granatreiche Stücke im Ganzen zerkleinern und zunächst durch einfaches Schlämmen im Wasserstrome und dann durch Behandeln mit Thoulet'scher Lösung die schwersten Bestandtheile isoliren. Wenn man den Rückstand noch mit dem Elektromagneten auszieht, so erhält man ein Material, welches unter dem Mikroskope untersucht sich als hinreichend, wenn auch nicht vollständig rein erwies. Bei der qualitativen Untersuchung wurde mit negativem Erfolge auf Titansäure und Beryllium geprüft. Auch eine Titration mit Permanganat ergab nur Spuren von Eisenoxydul. Da man unter dem Mikroskope noch besonders einzelne Serpentinpartikel erkannte, musste eine Wasserbestimmung ausgeführt werden. Der Wassergehalt wurde in der ersten Analyse nach dem Glühen im Kohlensäurestrome durch den Verlust bestimmt, während in der zweiten Analyse der angegebene Wassergehalt das Mittel aus drei Bestimmungen (0,45; 0,76; 0,35) directer Wägung ist. In beiden Fällen ergab sich durch starkes Glühen im Porzellantiegel noch eine weitere Gewichtsabnahme der Substanz, welche unten als »Glühverlust« bezeichnet ist. Das Resultat zweier Analysen war folgendes.

	I.	II.
SiO_2	35,03	35,56
Fe_2O_3	28,54	28,33
Al_2O_3	1,57	1,63
CaO	31,83	31,94
MgO	1,86	2,12
H_2O	0,47	0,52
Glühverlust	0,38	0,40
	99,68	100,50

Die Quotienten der Molekulargewichte in die gefundenen Werthe sind bei:

	I.		II.	
SiO_2	5838		5926	
Fe_2O_3	1783	1937	1770	1929
Al_2O_3	154		159	
CaO	5683	6148	5703	6233
MgO	465		530	
H_2O	261		288	

Wie man sieht, ist das Molekularverhältniss ziemlich ungenau, eine Störung, welche offenbar durch den Serpentingehalt des angewandten Materials veranlasst ist, dessen Menge aber nur schätzungsweise bestimmt werden kann. Würde man z. B. den ganzen Magnesiagehalt als zum Serpentin gehörend betrachten, so wäre das Verhältniss zur Granatformel schon ein günstigeres geworden. Es bleiben dann für Analyse I. nach Abzug des Serpentins:

($2SiO_2 = 310$, $3MgO = 465$, $2H_2O = 310$) noch für die Granatformel die Verhältnisszahlen: SiO_2 5528, R_2O_3 1937, CaO 5683 und für Analyse II. bleibt nach Abzug von: $2SiO_2 = 354$, $3MgO = 530$, $2H_2O = 354$ für die Granatformel: SiO_2 5572, R_2O_3 1929, CaO 5703. Nun kann aber auch ein Theil des Magnesiums als Vertreter des Calciums im Granat vorhanden sein, und in der That ist für den angenommenen Serpentingehalt bedeutend zu wenig Wasser gefunden. Theoretisch bildet der gefundene Wassergehalt die einzige Möglichkeit, die Menge des beigemischten Serpentins zu berechnen.

Zieht man die dem Wasser entsprechende Menge Serpentin von der Analyse ab, so bleibt für

Analyse I: SiO_2 5577, R_2O_3 1937, RO 5758 gleich dem Verhältniss 2,879 : 1 : 2,973.

Analyse II: SiO_2 5638, R_2O_3 1929, RO 5801 oder 2,923 : 1 : 3,007.

Da der Serpentin bekanntlich 13,04 % Wasser enthält, sind bei der Analyse I. 3,60 % und bei II. 3,98 % Serpentin gefunden. Im Folgenden sind für diese Mengen die Quantitäten der einzelnen Bestandtheile berechnet, dann von den Analysenwerthen abgezogen und endlich die Zahlen des übrig bleibenden reinen Topazolith auf 100 berechnet worden.

Analyse I. enthält 3,60 % Serpentin gleich

SiO_2	1,56
MgO	1,56
H_2O	0,47
	3,59

Es bleibt also für die Granatsubstanz:

		In Procenten.
SiO_2	33,47	34,98
Fe_2O_3	28,54	29,82
Al_2O_3	1,57	1,63
CaO	31,83	33,26
MgO	0,30	0,31
	95,71	100,00

Analyse II. in derselben Weise auf reinen Topazolith umgerechnet ergiebt die Zahlen:

SiO_2	35,20
Fe_2O_3	29,48
Al_2O_3	1,70
CaO	33,22
MgO	0,40
	100,00

Durch diese Werthe würden also die von mir gefundenen Procentgehalte des reinen Topazolith von Wurlitz ausgedrückt werden. Die Quotienten der Molekulargewichte in die gefundenen Werthe sind für

	I.		II.	
SiO_2	5830		5866	
Fe_2O_3	1863	2022	1842	2008
Al_2O_3	159		166	
CaO	5939	6016	5932	6032
MgO	77		100	

Hieraus ergeben sich die folgenden Procentzahlen für eine der Granatformel entsprechende Mischung, in welcher Fe_2O_3 und Al_2O_3, sowie CaO und MgO in den durch die Analysen gefundenen Verhältnissen stehen:

Für	Analyse I.	Analyse II
SiO_2	35,80	35,82
Fe_2O_3	29,32	29,22
Al_2O_3	1,60	1,67
CaO	32,98	32,89
MgO	0,30	0,40
	100,00	100,00

Analyse II. stimmt also mit der theoretischen Formel besser überein.

3) Ferner wurde ein neues Vorkommen von Topazolith einer Analyse unterzogen, welches im Cipitthal hinter Bad Ratzes am Aufstieg zur Seiser Alpe in Süd-Tirol sich findet. Dasselbe wurde von Herrn Dr. Weinschenk mitgebracht, welcher über die genaueren Verhältnisse des Vor-

kommens anderweitig berichten wird. Hier mag genügen, dass das Mineral im zersetzten Augitporphyrit vorkommt, wo es zum Theil gleichfalls zusammenhängende Krusten, zum Theil aber auch einzelne ringsum wohlausgebildete bis zu 2 mm Durchmesser fassende Krystalle zeigt.

Da das umgebende Gestein ziemlich zersetzt war, bot die Gewinnung reinen Materials wenig Schwierigkeiten. Einzelne Einschlüsse von Magneteisen wurden nach dem Pulvern mittelst des Elektromagneten entfernt.

Bei der qualitativen Analyse konnte auch hier weder Beryllium, noch Titan nachgewiesen werden, wie auch eine Titration mit Chamäleon keinen Gehalt an Eisenoxydul zeigte. Die quantitative Analyse ergab:

	a.	b.	Mittel:	Molekular-quotienten:		Berechnet:
SiO_2	36,83	37,02	36,93	6155		37,26
Fe_2O_3	20,88	20,52	20,65	1290	2053	20,81
Al_2O_3	7,68	7,91	7,79	763		7,84
CaO	32,70	32,43	32,56	5814	6254	32,34
MgO	1,70	1,82	1,76	440		1,75
Glühverl.	0,80	—	0,80	—		—
			100,49			100,00

Die Molekularquotienten entsprechen dem Verhältniss 2,998 : 1 : 3,046. Während die beiden anderen Topazolithe fast reine Kalkeisengranate waren, ist diesem Granat ein nicht unbedeutender Procentsatz Kalkthongranat beigemengt. Es ist dieses ja auch sehr erklärlich, wenn man bedenkt, dass sowohl der Topazolith von der Mussa-Alpe, als auch der von Wurlitz auf fast thonerdefreiem Gesteine sitzen, während der Augitporphyrit der Seiser-Alpe einen ziemlich hohen Thonerdegehalt hat.

Es haben obige Versuche bestätigt, dass der Topazolith im Wesentlichen ein reiner Kalkeisengranat ist, und wäre jetzt der Begriff des Topazoliths wohl genau definirt und klar gestellt.

II. Melanit.

Während ein Theil der Analysen des Melanits auf die gleiche chemische Zusammensetzung führt, wie die des Topazoliths, weist ein anderer Theil der Analysen und namentlich die neueren einen nicht unbedeutenden Gehalt an Titansäure auf. Um die Ursachen dieser Verschiedenheiten zu erkennen, wurden von mir drei noch nicht analysirte Vorkommnisse von Melanit untersucht und zwar eines von der Burgumer Alp in Pfitsch, eines von der Margola bei Predazzo, Fleimser Thal, Süd-Tirol und das dritte von einem nicht genau bekannten Fundorte bei Zermatt.

1) Der erste findet sich in schönen bis zu 1 cm im Durchmesser fassenden tiefschwarzen, an den Rändern braun durchscheinenden Krystallen

auf schiefrigem Serpentin oder einem dichten Gemenge verschiedener, den dortigen Serpentin begleitender Mineralien bei der Sterzinger Hütte auf der Burgumer Alp (Pfitschthal).

Das zur Analyse dienende Material kann durch Absprengen leicht gewonnen werden.

Das Resultat war folgendes:

	a.	b.	Mittel:	Molekularquotienten:	
SiO_2	34,83	35,05	34,94	5823	6476
TiO_2	5,40	5,06	5,23	653	
Fe_2O_3	17,01 *)	17,38*)	17,20	1075	1658
Al_2O_3	5,87	6,02	5,95	583	
CaO	33,04	33,35	33,19	5944	6445
FeO	—	—	2,64	366	
MgO	0,34	0,46	0,39	97	
MnO	0,25	0,30	0,27	38	
Glühverl.	0,23	—	0,23		
			100,04		

Angenommen, dass Titansäure die Kieselsäure vertritt, so ist das Verhältniss von

$$RO_2 : R_2O_3 : RO = 3{,}905 : 1 : 3{,}886 ,$$

welches der Granatformel nicht entspricht. Da aber nach der Krystallform und dem optischen Verhalten kein Zweifel obwalten kann, dass die fragliche Substanz ein Granat ist, so muss zur Erklärung der Constitution angenommen werden, dass ein Theil des Titans als Titanoxyd das Eisenoxyd vertritt. Durch eine analytische Methode kann man dieses leider nicht bestimmen. Beim Aufschliessen des Minerals im Glasrohre mit H_2SO_4 oxydirt sich vorhandenes Titanoxyd offenbar auf Kosten des Eisenoxyds zu Titansäure:

$$Ti_2O_3 + Fe_2O_3 = 2TiO_2 + 2FeO .$$

Indem man dann beim Titriren mit Chamäleon die Menge des entstandenen Eisenoxyduls bestimmt, findet man in Wirklichkeit den Gehalt an Titanoxyd. Aber aus dem Gesammtergebnisse der Analyse wird jeder Zweifel völlig gehoben, zumal auch die Constitution des von König ana-

*) Die Werthe für Fe_2O_3 sind die Differenzen aus dem gefundenen gesammten Eisengehalte und dem dem Mittel von drei mit besonderem Material ausgeführten Bestimmungen von FeO, nämlich:

			Mittel:
1) 2,33	2) 2,84	3) 2,74	2,64

entsprechenden Eisenoxydgehalte.

lysirten Schorlomits*) nur durch die Annahme sich erklären liess, dass das Titan sowohl in der drei- als in der vierwerthigen Form vorhanden sei. Angenommen, die Reduction des Eisenoxyds zu Oxydul wäre durch vorhandenes Titanoxyd veranlasst, so wäre in diesem Granat, da Eisenoxydul und Titanoxyd zu gleichen Theilen äquivalent sind ($2FeO$ 144, Ti_2O_3 144), 2,64 Ti_2O_3 enthalten. Corrigirt man hiernach die oben für TiO_2 und Fe_2O_3 angegebenen Zahlen, so erhält man nachstehende Analysenwerthe, neben welchen ich die durch Division durch die Molekulargewichte erhaltenen Verhältnisszahlen, und in der dritten Columne die auf die Grund dieser berechneten Werthe gesetzt habe.

	Gefunden:	Molekularquotienten:		Berechnet:
SiO_2	34,94	5823	6110	35,07
TiO_2	2,30	287		2,30
Fe_2O_3	20,13	1258		20,34
Al_2O_3	5,95	583	2024	6,00
Ti_2O_3	2,64	183		2,05
CaO	33,19	5926		33,58
MgO	0,39	97	6061	0,39
MnO	0,27	38		0,27
Glühverlust	0,23			—
	100,04			100,00

Die letzteren Zahlen ergeben das Verhältniss von

$$(Si, Ti)O_2 : (Fe, Ti, Al)_2O_3 : (Ca, Mg, Mn)O =$$
$$3{,}018 : 1 : 2{,}994$$

welches mit der Granatformel hinreichend genau übereinstimmt.

2) Der zweite Melanit, welcher zur Untersuchung gelangte, findet sich bei Predazzo am Südabhange der Margola in einer Contactbildung von Syenit, welche makroskopisch die grösste Aehnlichkeit mit dem Gemenge des sogenannten Batrachit mit schwarzem Spinell vom Monzoni besitzt, da auch hier die schwarzen Krystalle des Melanits in einer dichten, ausserordentlich harten Masse von weisser Farbe eingewachsen erscheinen. Im Querbruche allerdings erkennt man an den häufigen sechsseitigen Durchschnitten die Dodekaëderform des Granats, welche gegenüber der Oktaëderform des Spinells im Batrachit ein Unterscheidungsmittel bietet. Ferner ist ersterer in dünnen Schichten dunkelbraun, letzterer grün durchsichtig.

Das Resultat der Analyse war folgendes:

*) Proc. Acad. Nat. Sc. Philad. 1886, 355; ref. in Zeitschr. f. Kryst. **13**, 650.

	a.	b.	Mittel:	Molekularquotienten.	
SiO_2	34,29	34,53	34,41	5735	6331
TiO_2	4,95	4,59	4,77	596	
Fe_2O_3	20,03*)	19,64*)	19,83	1239	1730
Al_2O_3	4,89	5,12	5,01	491	
CaO	32,39	32,12	32,26	5761	6297
FeO	—	—	1,88	261	
MgO	0,68	0,83	0,75	187	
MnO	0,54	0,73	0,63	88	
Glühverl.	0,36	0,43	0,39		
			99,93		

Nimmt man an, dass die Titansäure die Kieselsäure vertritt, so stimmt auch hier das Verhältniss der Mono- und Sesquioxyde zur Kieselsäure und Titansäure ebensowenig auf die Granatformel, wie bei der vorigen Analyse. Man muss deshalb auch bei diesem Granat annehmen, dass man durch Titration mit Chamäleon den Gehalt an Titanoxyd ermittelt hat. Die hiernach in Bezug auf Eisen und Titansäure corrigirte Analyse zeigt dann nachstehende Werthe:

	Gefunden:	Molekularquotienten:		Berechnet:
SiO_2	34,41	5735	6070	34,35
TiO_2	2,68	335		2,67
Fe_2O_3	21,92	1370	1991	22,24
Al_2O_3	5,01	491		5,08
Ti_2O_3	1,88	130		1,89
CaO	32,26	5761	6036	32,39
MgO	0,75	187		0,75
MnO	0,63	88		0,63
Glühverlust	0,39			—
	99,93			100,00

Die Aequivalentzahlen stehen im Verhältniss

3,048 : 1 : 3,031

und da auch die hieraus berechneten Procentzahlen mit den gefundenen in guter Uebereinstimmung stehen, so kann wohl an der Constitution dieses Granats nicht mehr gezweifelt werden.

---

*) Die Werthe für Fe_2O_3 sind auch hier die Differenzen aus dem gefundenen gesammten Eisengehalte und dem dem Mittel von drei mit besonderem Material ausgeführten Bestimmungen von FeO, nämlich:

			Mittel:
1) 1,79	2) 2,26	3) 1,60	1,88

entsprechenden Eisenoxydgehalte.

3) Als drittes Vorkommen gelangte ein im Jahre 1883 in Zermatt erworbener Melanit zur Untersuchung, welcher in seinem Vorkommen dem Pfitscher Melanit gleicht. Seine schwarzen bis dunkelbraunen Dodekaëder sitzen ebenfalls auf Chlorit.

Das zur Analyse dienende Material konnte durch Absprengen leicht gewonnen werden, und war durch Behandeln mittelst des Elektromagneten leicht zu reinigen.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

	a.	b.	Mittel:
SiO_2	34,62	34,84	34,73
TiO_2	5,82	6,15	5,99
Fe_2O_3	18,25*)	18,06*)	18,16
Al_2O_3	4,52	4,51	4,52
CaO	32,66	32,93	32,80
FeO	—	—	3,33
MgO	0,66	0,59	0,63
MnO	0,43	—	0,43
Glühverlust	0,26	—	0,26
			100,85

Auch bei diesem Granat wurde also ein grosser Procentgehalt Titansäure gefunden und muss zur Erklärung der Constitution unbedingt angenommen werden, dass ein Theil derselben als Sesquioxyd vorhanden ist, worauf auch der bei der Titration mit Chamäleon gefundene Gehalt von 3,33 FeO resp. Ti_2O_3 hinweist. Nimmt man an, dass der FeO-Gehalt nur auf einer Reduction durch Ti_2O_3 beruhe, so ergeben sich folgende Zahlen:

	Gefunden:	Aequival.:		Berechnet:
SiO_2	34,73	5788	6074	34,61
TiO_2	2,29	286		2,28
Fe_2O_3	21,86	1366		21,61
Al_2O_3	4,52	443	2040	4,47
Ti_2O_3	3,33	231		3,29
CaO	32,80	5857		32,68
MgO	0,63	158	6075	0,63
MnO	0,43	60		0,43
Glühverlust	0,26			—
	100,85			100,00

*) Die Werthe für Fe_2O_3 sind wiederum die Differenzen aus dem gefundenen Gesammt-Eisengehalte und dem dem Mittel von drei mit besonderem Material ausgeführten Bestimmungen von FeO, nämlich:

1) 3,56 2) 3,18 1) 3,24 = 3,33 FeO

entsprechenden Eisenoxydgehalte.

Da das Verhältniss der Kiesel- und Titansäure zu den Sesqui- und Monoxyden 2,977 : 1 : 2,976, also ein der Granatformel ziemlich genau entsprechendes ist, und auch die berechneten Werthe mit den gefundenen in hinreichender Uebereinstimmung stehen, ist auch für diesen Melanit die Constitution erwiesen.

Betrachtet man die früheren und von Hintze zusammengestellten Analysen der titanhaltigen Kalkeisengranate, so findet man bei den meisten in Uebereinstimmung mit obigen Resultaten, dass, wenn man die Titansäure als Vertreter der Kieselsäure auffasst, das Verhältniss letzterer zu den Sesquioxyden bei fast allen Melaniten für die Granatformel zu gross ist. Dagegen ergiebt sich aus der guten Uebereinstimmung der oben angeführten Analysen mit der Granatformel, nach Umrechnung der Ergebnisse der Titrirung auf Ti_2O_3, ein hoher Grad von Wahrscheinlichkeit für die Anwesenheit dieser Oxydationsstufe des Titans in den analysirten Granaten.

Hiernach liegt die Vermuthung nahe, dass die dunklen Farben der Melanite im Zusammenhange mit diesem Titanoxydgehalt derselben stehen, und hierauf der Unterschied zwischen dem hellen Topazolith und dem dunklen Melanit beruhe. Um diese Frage zu prüfen, müssen sämmtliche übrigen Analysen von Kalkeisengranaten einer Revision unterzogen werden, besonders da in einigen Melaniten keine Titansäure angegeben wird. Hierbei möchte ich im Allgemeinen diejenigen aus dieser Gruppe ausscheiden, welche mehr als 8 % Thonerde enthalten, entsprechend einer Beimengung von 34 % Kalkthongranat, als nicht mehr zu den Kalkeisengranaten gehörend. Ferner gehören nicht hierher Granaten mit hohem Gehalte an *MgO*, *MnO* und der sogenannte Yttergranat. Es bleiben dann noch 56 Analysen übrig, von denen ein Theil mit Granatfels oder sonstigem sehr unreinem und zersetztem Material ausgeführt ist, was sich zum Theil durch eine sehr geringe Uebereinstimmung mit der Formel, zum Theil durch einen Gehalt an Elementen, welche dem Granat als solchen fremd sind, ausspricht. Dadurch fallen wieder 10 Analysen weg. Es kommen also 46 Kalkeisengranate in Betracht, diese sind theils gelblich, theils schwarz gefärbt. Letztere enthalten alle Titansäure mit Ausnahme von folgenden fünf:

1) Brauner Granat von Hesselkulla in Schweden, analysirt von Trolle-Wachtmeister. Vet. Akad. Stockh. 1823, 120.

2) Schwarzer Granat von Stansvik in Finnland, analysirt von Pelkonen bei Wiik, Finsk. Vet. Soc. Förh. 1880, 22.

3) Dunkel schwärzlichgrüner Granat in glanzlosen Dodekaëdern von den Schischimskischen Bergen mit Chlorospinell im Talkschiefer, analysirt von Iwanow. Russ. Bergj. 1853, **1**, 105.

4) Schwarzer Granat in Quarz bei Frankonia in New Hampshire, analysirt von Fischer. Am. Journ. Sc. 1850, **9**, 84.

5) Dunkelbraune bis schwarze, selten gelbbraune glänzende Krystalle in einem Doloritgange zusammen mit Magnetit, Apatit, chloritisirtem Pyroxen und Kalkspath am East Rock bei New Haven, analysirt von Edw. Dana. Am. Journ. Sc. 1877, **14**, 216.

Nr. von Hintze:	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	MnO	Summe:	Glühverl.:
1. 36.	37,99	28,53	2,71	—	30,74	—	1,62	100,59	
2. 41.	34,53	32,35	?	—	32,26	—	—	99,14	
3. 42.	35,21	34,11	Spur	—	30,96	Spur	Spur	100,28	
4. 54.	38,85	28,15	—	—	32,00	—	—	99,00	
5. 52.	35,09	29,15	Spur	2,49	32,80	0,24	0,36	100,48	0,35

Wie schon oben gesagt, beruht bei Silicatanalysen die Hauptschwierigkeit in der richtigen Bestimmung etwa vorhandener Titansäure. Dieselbe wird, wie auch Knop *) an zahlreichen Beispielen beweist, sehr oft nicht erkannt, sondern entweder mit der Kieselsäure oder mit dem Eisen bestimmt, wodurch das Verhältniss zwischen RO_2, R_2O_3 und RO natürlich gestört wird. Ueberblickt man die Resultate obiger Analysen, so sieht man, dass eine Verschiebung der Procentzahlen durch vorhandene Titansäure bei einigen sehr viel Wahrscheinlichkeit hat, und andere auch sonst nicht einwurfsfrei sind.

Schon bei der ersten Analyse ist das Verhältniss von Kieselsäure und Sesquioxyden kein der Granatformel entsprechendes. Bei der Ausführung der zweiten Analyse ging etwas Al_2O_3 verloren.

Betrachtet man die einzelnen Bestandtheile, so findet man, dass SiO_2 gegen Fe_2O_3, abgesehen davon, dass auch noch die Differenz, also 0,86 % als verloren gegangene Thonerde hinzukommen würde, zu wenig vorhanden ist. Es weist also auch dieses wieder darauf hin, dass Titan mit dem Eisen bestimmt sein könnte.

Zur selben Meinung wird man bei der dritten Analyse kommen, wenn man sieht, dass 2,62 % Eisenoxyd im Verhältniss zur Kieselsäure zu viel gefunden sind. Dieser Granat wäre nach der Analyse ein reiner Kalkeisengranat, der nach der Theorie 35,45 SiO_2, 31,49 Fe_2O_3, 33,06 CaO enthalten müsste.

Bei der vierten Analyse, gleichfalls ein reiner Kalkeisengranat, ist gerade das Umgekehrte der Fall, dass nämlich wahrscheinlich die Titansäure mit der Kieselsäure bestimmt ist, indem die Zahl für letztere um 3,40 % zu gross ist.

Ausserdem stehen die Procentzahlen auf die Granatformel berechnet im Verhältniss von 3,00 : 0,81 : 2,64, was den Werth der Analyse sehr problematisch erscheinen lässt.

*) Zeitschr. f. Kryst. **10**, 61.

Keiner dieser vier Granate ist überhaupt auf Titan geprüft, wohingegen bei Nr. 5, dem Granat von New Haven, Edw. Dana, veranlasst durch die Arbeiten Knop's, der kurz vorher in vielen Melaniten Titansäure nachgewiesen hatte, auch hier deren Anwesenheit zu constatiren versuchte, was ihm jedoch nicht gelang. Es wäre dieser also der einzige schwarze Kalkeisengranat, bei dem die Abwesenheit von Titansäure mit Sicherheit feststeht.

Es geht hieraus hervor, dass die dunklen Farben des Kalkeisengranats ausser durch einen Titangehalt, was gewöhnlich der Fall zu sein scheint, auch durch andere Ursachen bewirkt werden können, z. B. durch dunkle Pigmente, wahrscheinlich organischer Natur. Dafür spricht z. B. eine grosse Krystalldruse von der Rympfischwänge bei Zermatt, welche sich in der mineralogischen Sammlung zu München befindet. Die bis zu einem Centimeter im Durchmesser fassenden, wohlausgebildeten Dodekaëder zeigen von gelb durch dunkelgrün bis grünlichschwarz alle Nüancen. Es giebt sogar Krystalle, welche auf der einen Hälfte gelb und auf der anderen grünlichschwarz sind. Was die Farbe anbelangt, so hat der Granat von New Haven hiermit einige Uebereinstimmung, da seine Farbe als dunkelbraun bis schwarz, selten gelbbraun, also auch variirend angegeben ist.

Die Analyse selbst, die wie ersichtlich, mit grosser Sorgfalt ausgeführt ist, zeigt einen Gehalt von 2,49 *FeO*. Dieses den Monoxyden zugerechnet, giebt eine auch nicht annähernde Uebereinstimmung mit der Granatformel, dagegen trifft dieses in ganz auffallend genauer Weise zu, wenn man den Eisenoxydulgehalt auf Eisenoxyd umrechnet und den Sesquioxyden zuzählt. Es ist also leicht anzunehmen, dass in der ursprünglichen Substanz alles Eisen als Sesquioxyd vorhanden gewesen und ein Theil beim Aufschliessen reducirt worden sei, und so liegt wohl die Vermuthung nahe, dass das färbende Pigment hier ein organisches gewesen ist und die Reduction bedingt habe.

Die Art des Vorkommens steht mit der Möglichkeit eines solchen Pigmentes nicht in Widerspruch, da dieser Granat sich als secundäre Bildung auf einer Spalte findet.

Nach der vorliegenden Untersuchung scheint es geeignet als Topazolith diejenigen Granaten zu bezeichnen, welche wesentlich aus titanfreiem Kalk-Eisenoxydsilicat bestehen und, falls sie nicht durch ein fremdes Pigment dunkel gefärbt erscheinen, hellgelbe oder grünlichgelbe Krystalle bilden, als Melanit dagegen die titanhaltigen Kalkeisengranate, entsprechend der Thatsache, dass letztere stets eine schwarze Farbe besitzen.

Zum Schlusse liegt mir noch die angenehme Pflicht ob, Herrn Prof. Dr. Groth, auf dessen Anregung diese Arbeit entstanden ist, für das rege Interesse, sowie Herrn Privatdocenten Dr. Weinschenk für die freundliche Unterstützung meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.